

## Antimicrobial additive mixt. for cold lubricants

Patent Number:  DE19534532

Publication date: 1997-03-20

Inventor(s): BEILFUS WOLFGANG DR (DE); WEBER KLAUS DR (DE); SIEGERT WOLFGANG (DE)

Applicant(s): SCHUELKE & MAYR GMBH (DE)

Requested Patent:  EP0773281, A3

Application Number: DE19951034532 19950908

Priority Number (s): DE19951034532 19950908

IPC Classification: C10M141/08; C10M135/36; C10M173/00; C10N30/16; C10N40/20; C09K15/20; C09K15/02; C09K15/06; C07D275/03; C07D213/89

EC Classification: C10M135/36

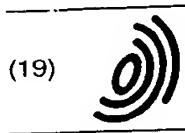
Equivalents:

### Abstract

An additive mixt. (A) for cold lubricant products contains (a) an N-(cyclo)alkyl-isothiazolone of formula (I), (b) a stabiliser for preventing chemical decomposition of (I) and (c) at least one solubiliser selected from phenoxyethanol, phenoxypropanols, phenoxybutanols, dipropylene glycol, 1-methoxypropan-2-ol and butyl diglycol. Y = 1-18C alkyl or 3-12C cycloalkyl (both opt. substd. by one or more of OH, halogen, CN, mono- or dialkylamino, aryl, NH<sub>2</sub>, COOH, alkoxy carbonyl, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, haloalkoxy, cycloalkylamino, carbamoyloxy and isothiazolonyl); 2-8C alkenyl or 2-8C alkynyl (both opt. substd. by one or more halogen); 7-10C aralkyl (opt. substd. by one or more halogen or by one or more of 1-4C alkyl and 1-4C alkoxy); or aryl (opt. substd. by one or more of halogen, NO<sub>2</sub>, 1-4C alkyl, (1-4C)alkyl-acrylamino, (1-4C) alkoxy carbonyl and sulphamoyl); R,R<1> = H, halogen, 1-4C alkyl or 4-8C cycloalkyl, or together form a fused benzene ring. Also claimed are a cold lubricant prod. contg. (A), together with conventional components; and the use of (A) for prepn. of cold lubricants.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 281 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C10M 173/00, C10M 141/08

(21) Anmeldenummer: 96250190.4

(22) Anmeldetag: 05.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE DK ES FR GB IT NL SE

• Beilfuss, Wolfgang, Dr.  
22339 Hamburg (DE)  
• Weber, Klaus, Dr.  
20149 Hamburg (DE)

(30) Priorität: 08.09.1995 DE 19534532

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

(71) Anmelder: Schülke & Mayr GmbH  
20354 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

• Siegert, Wolfgang  
25479 Ellerau (DE)

### (54) Zubereitungen zur Herstellung wirkstoffstabilisierter Kühlschmiermittelprodukte

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Additivmischungen für Kühlschmiermittelprodukte sowie Kühlschmiermittelprodukte, die ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten, und deren Stabilität und Handhabbarkeit durch Zusatz bestimmter Lösungsmittel verbessert ist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung solcher Additivmischungen zur Herstellung von Kühlschmiermitteln mit verbesserter Wirksamkeit.

EP 0 773 281 A2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Additivmischungen für Külschmiermittelprodukte sowie Külschmiermittelprodukte, die ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten.

5 Isothiazolon-Verbindungen sind als wirksame bakterizide und/oder fungizide Wirkstoffe in Külschmiermitteln für die Metallverarbeitung bekannt. Allerdings neigen bestimmte Komponenten in Metallverarbeitungsfluiden zur Zerstörung der Isothiazolone und beseitigen somit ihre mikrobiologische Schutzaktivität. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Metallverarbeitungsfluide in konzentrierter Form vorliegen.

10 Auch andere Mikrobizide, die in Kombination mit Isothiazolonen vorhanden sind, können Isothiazolone angreifen. Ein Beispiel dafür ist das Natriumsalz von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid (Natriumomadin), daß 5-Chloro-2-methyl-isothiazolon in jedem System zersetzt, in dem beide gemeinsam vorhanden sind.

15 Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Stabilität von Isothiazolon-Lösungen zu verbessern.

Aus den US-A-3 870 795 und US-A-4 067 878 ist bekannt, daß Isothiazolone durch Addition eines Metallnitrits oder eines Metallnitratis gegen chemische Zersetzung stabilisiert werden können. Weiterhin wird offenbart, daß andere gewöhnliche Salze, einschließlich Carbonate, Sulfate, Chlorate, Perchlorate und Chloride zur Stabilisierung von Isothiazolon-Lösungen nicht effektiv sind.

20 Die EP-A-0 425 143, US-A-4 150 026 und US-A-4 241 214 offenbaren, daß Metallsalz-Komplexe von Isothiazolonen aufgrund ihrer verbesserten thermischen Stabilität verwendbar sind, während die biologische Aktivität beibehalten wird.

Weiterhin ist die Verwendung von bestimmten organischen Stabilisatoren für Isothiazolone bekannt, beispielsweise aus der EP-A-0 375 367 und der EP-A-0 530 986. Diese werden im allgemeinen dort eingesetzt, wo Metallsalze Probleme wie Korrosion, Koagulation von Latices, Unlöslichkeit in nicht-wässrigen Medien, Wechselwirkung mit dem zu stabilisierenden Substrat und dergleichen hervorrufen.

25 In den US-A-4 165 318 und US-A-4 129 448 werden beispielsweise Formaldehyd oder Formaldehyd freisetzende Chemikalien als Stabilisatoren offenbart. Aus der EP-A-0 315 464 sind Orthoester und aus der EP-A-0 342 852 sind Epoxide als Stabilisierungsmittel bekannt.

Auch aus der EP-B-0 443 821 sind Additivmischungen für Külschmiermittelprodukte bekannt, die gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1 ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten. Zur Stabilisierung der Isothiazolone wird dort die Verwendung schwefelhaltiger Verbindungen oder 30 Salze derselben offenbart, die mit dem Isothiazolon reversibel ein Addukt bilden können, insbesondere Verbindungen, bei denen ein Schwefelatom an einen Stickstoffhaltenden, aromatischen Ring gebunden ist. Als geeignete Verbindungen werden (in der EP-B-0 443 821) 4-Mercaptopyridin, das Natriumsalz von 2-Mercaptopyridin, 2-Mercaptobenzothiazol und 4-Methyl-4-H-1,2,4-triazol-3-thiol genannt. Andere genannte Verbindungen sind 2-Methylthiobenzothiazol, 2-Thiohydantoin, Methylenbisthiocyanat, L-Cystin und 4-R(Thiazoliden-thion-4-carbonsäure).

35 Das zur Stabilisierung effektive Verhältnis von Stabilisator zu Isothiazolon ist gemäß der EP-B-0 443 821 mindestens 0,1 : 1, insbesondere zwischen 0,5 : 1 bis 1,5 : 1.

Die aus der EP-B-0 443 821 bekannten Zusammensetzungen aus Isothiazolon und Stabilisator können zusätzlich Lösungsmittel enthalten. Bevorzugte Lösungsmittel sind sogenannte "capped polyols", wie z.B. Triethylenglykoldimethyläther.

40 Bei dem Versuch, einsatzfähige Zubereitungen gemäß dem Stand der Technik zu formulieren, erhält man aber meist inhomogene oder instabile Lösungen, insbesondere nach kurzen Lagerzeiten. Diese Inhomogenitäten erschweren eine genaue Dosierung der Isothiazolon/Stabilisator-Zusammensetzungen oder machen diese unmöglich. Eine getrennte Zugabe von Wirkstoff und Stabilisator ist zwar möglich, in der Praxis aber nicht erwünscht und zu fehleranfällig.

45 Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Additivmischungen für Külschmiermittelprodukte zur Verfügung zu stellen, welche Isothiazolone als bakterizide und/oder fungizide Wirkstoffe enthalten, die Külschmiermittelkonzentrate bzw. daraus hergestellte Külschmiermittel vor mikrobiellem Angriff schützen und die Haltbarkeit und Standzeit der Külschmiermittelprodukte verbessern. Die erfindungsgemäßen Additivmischungen sollen selbst hinreichend stabil und unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar sein.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, Isothiazolon und Stabilisator enthaltende Zusammensetzungen so zu formulieren, daß sie einfach zu handelsüblichen Külschmiermitteln, zum Beispiel durch Zugabe einer flüssigen Zubereitung dosiert werden können. Die Zudosierung soll in ein Külschmiermittelkonzentrat oder in ein Külschmiermittel, vorzugsweise ein wassergemischtes Külschmiermittel, erfolgen können.

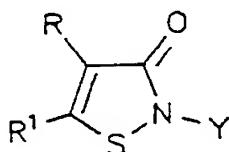
55 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, wirksame Külschmiermittelprodukte zur Verfügung zu stellen, die sich gegenüber dem Stand der Technik dadurch auszeichnen, daß sie eine erhöhte Stabilität und eine verbesserte Wirksamkeit aufweisen.

Die Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche 1 und 14 gelöst. Gemäß Patentanspruch 1 ist in den Additivmischungen zusätzlich ein Lösungsmittel vorgesehen, der aus Phenoxyethanol, Phenoxypropanolen, Phenoxybutanolen, Dipropylenglykol, 1-Methoxypropanol-2, Butyldiglykol und Mischungen derselben

ausgewählt ist. Vorzugsweise ist der Lösungsvermittler Phenoxyethanol, Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2. Der Lösungsvermittler ist beispielsweise in einer Menge von 30 bis 91,7 Gew.-%, beispielsweise 30 bis 75, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, bevorzugter 50 bis 65 Gew.-% und insbesondere etwa 58 Gew.-% in der Additivmischung, enthalten.

Die Kühlsmiermittelprodukte enthalten neben den üblichen Bestandteilen eine erfindungsgemäße Additivmischung. Die Kühlsmiermittelprodukte können als Kühlsmiermittelkonzentrat vorliegen oder das Kühlsmiermittelkonzentrat enthalten. Demgemäß können die erfindungsgemäßen Additive in Kühlsmiermittelkonzentrate eingebracht werden, die anschließend zu Kühlsmiermitteln verdünnt werden. Die Kühlsmiermittelprodukte können als Lösung oder als Emulsion vorliegen. Vorzugsweise werden wassergemischte Kühlsmiermittel hergestellt.

Die in der erfindungsgemäßen Additivmischung verwendeten Isothiazolone schließen solche ein, die aus der EP-B-0 443 821 bekannt sind. Insbesondere sind es solche, die durch die Formel



20 wiedergegeben werden, in der  
 Y eine (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-Cycloalkylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Hydroxy-, Halogen-, Cyano-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Aryl-, Amino-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Halogenalkoxy-, Cycloalkylamino-, Carbamoxy- oder Isothiazolonylgruppen substituiert sein kann, eine unsubstituierte oder mit  
 25 Halogen substituierte (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl- oder -Alkinylgruppe, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen oder einer oder mehreren (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Halogenatomen, Nitro-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-acrylamino-, Carb(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy- oder Sulfamylgruppen substituiert sein kann, und  
 R und R<sup>1</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylgruppe sind oder  
 30 miteinander unter Ausbildung einer Benzoisothiazolonylgruppe verbunden sind, wobei halogenfreie Isothiazolone und insbesondere N-Oktyl-Isothiazolon bevorzugt sind.

Als Stabilisatoren oder Stabilisatorgemische für die Isothiazolon-Verbindungen sind die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen, und insbesondere schwefelhaltige Verbindungen oder Salze derselben geeignet, die mit dem Isothiazolon reversibel ein Adukt bilden können. Insbesondere eignen sich heterocyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen wie 2-Mercaptopyridin-N-oxid sowie entsprechende Salze, bevorzugt Alkalimetall- oder Ammoniumsalze wie z.B. Pyron-Na (40%ige wässrige Lösung von 2-Mercaptopyridin-N-oxid-natrium-Salz), 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Metallsalz-Komplexe wie Zink-Pyritthon (z.B. als 48%ige wässrige Dispersion), 2,2'-Dithiobis(pyridin-N-oxid) (Pyridindisulfid), 2-Mercaptobenzothiazol, 2-(Thiocyanatomethyl)-thio-benzothiazol (TCMTB) sowie Mischungen derselben. Insbesondere sind Pyron-Na, Zinkpyritthon, Pyridindisulfid und 2-Mercaptobenzothiazol bevorzugt. Darüber hinaus sind erfindungsgemäß auch milde Oxidationsmittel wie Jodpropinylbutylcarbamat, Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Natriumbromat und Cu-(II)-Salze als Stabilisatoren oder Co-Stabilisatoren geeignet, wobei Natriumbromat, Wasserstoffperoxid, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol und Pyridindisulfid als Co-Stabilisatoren bevorzugt sind.

Besonders geeignet sind Zubereitungen, die folgende Komponenten umfassen:

45 a. 5 bis 45 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% und insbesondere etwa 24,5 Gew.-% einer 45%igen n-Octylisothiazolon-Lösung in 1,2-Propylenglykol (Kathon 893),  
 b. 3,3 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% und insbesondere etwa 17,5 Gew.-% einer 40%igen wässrigen 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz-Lösung (Pyron-Na) und  
 c. 30 bis 91,7 Gew.-%, beispielsweise 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% und insbesondere etwa 58 Gew.-% Phenoxyethanol, Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

Demgemäß kann der Isothiazolon-Gehalt in der Additiv-Mischung 2,25 bis 20,25 Gew.-%, beispielsweise 6,75 bis 20,25 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 13,5 Gew.-% und insbesondere etwa 11 Gew.-% betragen.

Der Stabilisatorgehalt in der Additivmischung kann etwa 1,3 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 4 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 8 Gew.-% und insbesondere etwa 7 Gew.-% betragen, wobei beispielsweise auch 0,05 bis 1,0 vorzugsweise 0,5 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% Co-Katalysator vorhanden sein können.

Das Molverhältnis Isothiazolon-Verbindung:Stabilisator ist beispielsweise mindestens 10:1, vorzugsweise zwischen 1,5:1 und 1:1,5 und insbesondere etwa 1:1, wie zwischen 1,1:1 und 1:1,27.

Die Additiv-Mischungen werden vorzugsweise in handelsübliche Kühlsmiermittelkonzentrate eingearbeitet, aus

denen dann Verdünnungen mit Wasser angesetzt werden, z.B. 4%ige Verdünnungen.

Die flüssigen Zubereitungen können gegebenenfalls weitere Additive enthalten, die die funktionellen Eigenschaften des Kühlsmiermittels oder Kühlsmiermitteladditivs unterstützen.

Erfnungsgemäß liegen der Wirkstoff (Isothiazolon) und der Stabilisator (zum Beispiel Pyrion-Na) als flüssige, stabile Zubereitung in einem Ein-Komponenten-System vor. Die Zubereitung ist gut dosierbar und auch unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar. Vorteilhaft ist auch die gute Handhabbarkeit der Zubereitung, verglichen mit der Lagerung, Vorbereitung und Zudosierung von in Zwei-Komponenten-Systemen vorliegenden Wirkstoffen und Stabilisatoren.

Die erfungsgemäßen Additivmischungen können Kühlsmiermittel-Konzentraten wirkungsvoll zugesetzt werden, so daß deren Haltbarkeit und die Standzeit der fertigen Kühlsmiermittelprodukte, im Vergleich zu bekannten Systemen verbessert wird. Die erhöhte Stabilität der erfungsgemäßen Zubereitungen zeigt sich insbesondere in der geringeren Neigung zur Bildung von Bodensätzen.

Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß die erfungsgemäße Kombination von Isothiazolon, Stabilisator und speziellem Lösungsvermittler nicht nur die Handhabbarkeit und Dosierung des Mittels erleichtert, es verbessert zusätzlich die Stabilität und insbesondere die Wirksamkeit der Biozidmischung.

Der erzielte synergistische Effekt bei der Verwendung einer erfungsgemäßen Additivmischung in Kühlsmiermittelprodukten wird durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

### Beispiele

In den folgenden Beispielen bezeichnet Kathon RH 893 eine 45%ige n-Octylisothiazolon-Lösung in 1,2-Propylen-glykol und Pyrion-Na eine 40%ige wäßrige 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz-Lösung.

#### Beispiel 1:

##### Stabilisierung von N-Octylisothiazolon in Kühlsmiermitteln

In einer Versuchsreihe wurde die Stabilität von Kathon RH 893 in einem Kühlsmiermittel (Shell Dromus B) ohne und mit Stabilisator-Zusatz über eine Wirkstoffbestimmung verfolgt. Dazu wurden 0,28% Kathon 893 (entsprechen 0,1275 % N-Octylisothiazolon, NOITZ) sowie Stabilisatoren in unterschiedlichen Mol-Verhältnissen in 60 g Shell Dromus B eingearbeitet. Aus diesen Konzentraten wurden jeweils kurz vor der HPLC-Bestimmung des Isothiazolon-Gehaltes 5%ige Emulsionen mit vollentsalztem (VE-)Wasser angesetzt. Die Konzentrate wurden bei Raumtemperatur bzw. 40°C im Klarglas gelagert.

Stabilisator	Mol-Verh. NOITZ:Stab.	Aussehen des Konzentrates	NOITZ-Gehalt der Emulsion		
			Nullwert:	n. 6d bei RT (40°C)	n. 20d bei RT (40°C)
ohne		klar, rotbraun	0,13 %	0,13% (0,09%)	0,11% (0,03%)
0,0233 % Na-Pyrion (40%ig)	10:1	klar, sehr dunkel	0,13 %	0,13% (0,12%)	0,12% (0,07%)
0,2233 % Na-Pyrion (40%ig)	1:1	klar, sehr dunkel	0,14 %	0,13% (0,13%)	0,13% (0,13%)
0,015 % Pyriondisulfid (96%ig)	10:1	klar, rotbraun	0,13 %	0,12% (0,12%)	0,12% (0,09%)
0,1572 % Pyriondisulfid (96%ig)	1:1	trübe, rotbraun	0,13 %	0,13% (0,12%*)	0,12%* (0,12%)

\* starker Bodensatz im Konzentrat

Dieser Versuch zeigt, daß durch Zusatz der Stabilisatoren eine beachtliche Stabilisierung des NOITZ in Kühlsmiermittelkonzentraten erreicht wird. Dieser Versuch zeigt aber auch, daß der Zusatz von Na-Pyrion oder Pyriondisulfid zu tiefen Verfärbungen der Lösungen und Trübungen oder Bodensätzen führt.

Beispiel 2:N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na

5 Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 2 Teilen Kathon 893 und 0,5 bis 4,0 Teilen Pyrion-Na (40%ig), in 0,5%-Konzentrationsstufen, ohne Zusatz weiterer Lösungsvermittler wurde nach Lagerung in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft. Die zunächst klaren, gelben Lösungen (Nullwert bzw. nach 18 Tagen) waren nach 3 Monaten zum Teil zweiphasig bzw. wiesen geringe Ausfällungen auf.

10 Zubereitungen auf Basis von Kathon 893 und Pyrion-Na im Mol-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 (ohne Zusatz weiterer Lösungsvermittler) waren nach fünfmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur inhomogen. Tendenziell nahm die Stabilität mit zunehmendem Pyrion-Na-Gehalt eher ab.

Beispiel 3:15 N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na (MV 1 : 1,27) in Gegenwart von Lösungsvermittlern

20 Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 40 Teilen Kathon 893 und 40 Teilen Pyrion-Na (40 %) in diversen Lösungsvermittlern wurde in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft (Mol-Verhältnis N-Octylisothiazolon : 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na = 1 : 1,27). Die zunächst klaren, homogenen gelben bis orange-gelben Lösungen (Nullwerte) neigten zeitabhängig zur Bildung von (gelben) Niederschlägen. Mit Hexylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Phenoxyethanol traten nach 6 Monaten Bodensätze auf, etwas weniger mit Butyldiglykol und 1-Methoxypropanol-2 und praktisch keine mit Phenoxypropanol. Die Lösungen wiesen keinen unangenehmen Schwefel-Geruch auf und waren praktisch unverändert gelb-orange gefärbt.

25 Beispiel 4:N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na (MV 1 : 0,9) in Gegenwart von Lösungsvermittlern

30 Die Verträglichkeit und Stabilität von Zubereitungen auf Basis von 35 Teilen Kathon 893 und 25 Teilen Pyrion-Na (40%) in diversen Lösungsvermittlern wurde in Klarglas bei Raumtemperatur geprüft (Mol-Verhältnis N-Octylisothiazolon : 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na = 1 : 0,9). Die zunächst klaren, homogenen gelben bis gelb-roten Lösungen (Nullwerte) neigten zeitabhängig zur Bildung von (gelben) Niederschlägen und verfärbten sich je nach Lösungsmittel unterschiedlich stark. Die Neigung zur Bildung von Bodensätzen war geringer als in der Versuchsreihe mit einem N-Octylisothiazolon/2-Mercaptopyridin-Na-oxid-Na-Verhältnis von 1 : 1,27. Besonders intensiv dunkel gefärbt war die Zubereitung mit Butyldiglykol, etwas weniger dunkel gefärbt waren Muster mit Hexylenglykol bzw. Dipropylenglykol, nur schwach orange-gelb gefärbt waren Muster mit 1-Methoxypropanol-2 und 1,2-Propylenglykol, während Zubereitungen mit Phenoxyethanol bzw. Phenoxypropanol praktisch unverändert gelb gefärbt waren. Mit Hexylenglykol und Phenoxypropanol treten nach 6 Monaten bei Raumtemperatur nur geringe Niederschläge auf, Lösungen mit Phenoxyethanol waren praktisch niederschlagsfrei. Die Lösungen wiesen keinen unangenehmen Schwefel-Geruch auf.

Beispiel 5:45 N-Octylisothiazolon-Stabilisierung - Stabilität von Zubereitungen

Formulierungen auf der Basis Kathon 893 und Pyrion-Na (40 %) wurden im Mol-Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 in verschiedenen Lösungsvermittlern gelöst und auf Verträglichkeit und Stabilität untersucht. Der Gesamt-Wirkstoffgehalt (Summe aus N-Octylisothiazolon und 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Na-Salz) betrug ca. 18 %.

50 Nach 6 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur in Klarglas wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Mit zunehmendem Kathon 893-Gehalt verfärbten sich die zunächst klaren, gelben Lösungen etwas dunkler bzw. tief dunkel-rot. Farblich wenig verändert waren Zubereitungen mit den Lösungsvermittlern 1,2-Propylenglykol, Phenoxypropanol und Phenoxyethanol in allen geprüften Mol-Verhältnissen. Etwas dunkler waren Lösungen mit 1-Methoxypropanol-2 und Dipropylenglykol und tief dunkel-rot waren Lösungen mit Hexylenglykol und insbesondere Butyldiglykol.

55 Die Bildung von Niederschlägen und Inhomogenitäten war nicht primär vom Molverhältnis der Wirkstoffe sondern eher vom Lösungsvermittler abhängig. Vergleichsweise wenig Niederschlag trat bei Lösungen mit einem Phenoxyethanol-, Phenoxypropanol- oder 1-Methoxypropanol-2-Gehalt auf.

Vergleichsweise voluminöse Bodensätze bildeten sich dagegen in Lösungen mit Butyldiglykol-Gehalt. Mit den übrigen Lösungsvermittlern kam es zum Teil ebenfalls zu Ausfällungen.

## EP 0 773 281 A2

Die Untersuchungen zeigen, daß die Stabilität und Verträglichkeit von Kathon 893 mit Pyrion-Na zum Teil stark von der Art des Lösungsvermittlers und dem Molverhältnis der Wirkstoffe abhängig ist.

### Beispiel 6:

5

#### Stabilisierung von N-Octylisothiazolon in Külschmiermitteln

In einer Versuchsreihe wurde die Stabilität von Kathon 893 in Külschmiermittel-Konzentraten ohne und mit Stabilisator-Zusatz über den Wirkstoffabbau nach Lagerung verfolgt. In dieser Versuchsreihe wurden die Konzentrate bei 10 40°C in Klarglas gelagert.

15 In die Konzentrate wurden jeweils 0,28% Kathon 893 (entsprechen 0,126% NOITZ) bzw. die Testprodukte:

- A Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% 1-Methoxypropanol-2
- B Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% Phenoxyethanol
- 15 C Kombination aus 24,5 Gew.-% Kathon 893, 17,5 Gew.-% Pyrion-Na und 58 Gew.-% Phenoxypropanol

20 oder eine Kombination aus Kathon 893 und Pyrion-Na ohne Lösungsvermittler eingearbeitet. Der Kathon 893-Gehalt ist in allen untersuchten Präparaten gleich. Die Proben wurden bei 40°C bzw. Raumtemperatur in Klarglas gelagert und täglich ca. 7 bis 8 Stunden gerührt. Aus den optisch stabilen Konzentraten wurden mit VE-Wasser 4%ige Lösungen bzw. Emulsionen hergestellt, deren NOITZ-Gehalt mittels HPLC bestimmt wurde. Nullwerte wurden nicht ermittelt.

#### Ergebnisse:

25

30

N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung: Külschmiermittel-Konzentrat: SA 2146					
	Nach 3	14	22	28 Tage bei 40 °C	
Kathon 893	0,01%	<0,01%	<0,01%		
A	0,12%	0,10%	<0,01%		
B	0,12%	0,09%	<0,01%		
35 C	0,13%	0,10%	0,09%		<0,01%
Kathon 893 + Pyrion-Na	0,14%	0,12%	<0,01%		

40

45

50

N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung: Külschmiermittel-Konzentrat: SA 2146	
	Nach 28 Tagen bei RT
Kathon 893	<0,01%
A	0,11%
B	0,11%
C	0,12%
Kathon 893 + Pyrion-Na	0,12 %

55

N-Octylisothiazolon-Gehalt nach Lagerung: Kühlschmiermittel-Konzentrat: Kutwell 40						
		nach 3	14	22	28	35 Tagen bei 40°C
	Kathon 893	0,13%	0,11%	0,11%	0,11%	0,11%
	A	0,13%	0,11%	0,11%	0,10%	0,11%
	B	0,13%	0,11%	0,11%	0,11%	0,11%
	C	0,13%	0,11%	0,10%	0,11%	0,11%
	Kathon 893 + Pyrion-Na	0,13%	0,14%	0,11%	0,10%	0,11%

15

Die Konzentrate und Emulsionen plus Additive waren optisch praktisch unverändert, auch nach Lagerung. Hinsichtlich des Ausmaßes der Stabilisierung unterschieden sich die Konzentrate aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungen zum Teil deutlich. Die Produkte A bis C unterschieden sich bezüglich der stabilisierenden Wirkung von Isothiazolon - mit Ausnahme von C bei Kühlschmiermittelkonzentrat SA 2146 - nicht signifikant, auch nicht gegenüber einer getrennten Zugabe von Kathon 893 und Pyrion-Na.

Beispiel 7:

25 Bakterizid/Fungizid für Kühlschmiermittel Stabilisierung von N-Octylisothiazolon mit Na-Pyrion, Boko-Teste

Ein Boko- und Lager-Boko-Test (10 Tage Lagerung des Kühlschmiermittelkonzentrates bei 40°C) wurde mit den Mustern A, B, C von Beispiel 6 (Zuherstellungen auf der Basis Kathon 893, Pyrion-Na und Lösungsvermittler), den Einzelwirkstoffen sowie einer Kombination der Wirkstoffe NOITZ (eingesetzt wurde Kathon 893) und Na-Pyrion durchgeführt. Die Präparate bzw. Wirkstoffe wurden jeweils in die Konzentrate eingearbeitet, aus denen dann 4%ige Verdünnungen in Norderstedter Stadtwasser angesetzt wurden.

Boko-Ergebnis:

35

Präparat	Einsatz-Konz.	Überstandene Impfcyclen (Beimpfung mit Pilzsuspension)	
		ungelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX	gelagerte Kühlschmiermittel Shell Dromus BX
A	0,1%	>12	>12
	0,075%	>12	>5
	0,05%	3	1
	0,025%	0	0
B	0,1%	>12	>12
	0,075%	>12	>12
	0,05%	10	>6
	0,025%	0	0
C	0,1%	>12	>12
	0,075%	>11	>12
	0,05%	>11	>12
	0,025%	4	3

Einsatz-Konz.		Überstandene Impfcyclen (Beimpfung mit Pilzsuspension)	
Kathon 893	Pyrion-Na (40%)	ungelagerte Kühlsmiermittel Shell Dromus BX	gelagerte Kühlsmiermittel Shell Dromus BX
0,025%		>12	8
0,018%		9	3
0,012%		9	2
0,006%		0	1
	0,0175%	0	0
	0,013%	0	0
	0,0087%	0	0
	0,004%	0	0
0,025%	0,0175%	>12	>12
0,018%	0,013%	>12	>5
0,012%	0,0087%	>12	2
0,006%	0,004%	0	0

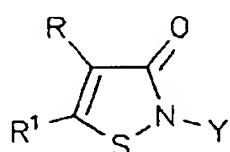
30 Die frisch hergestellten Konzentrate und die 4%igen Verdünnungen zeigten optisch keine Unterschiede zum jeweiligen Blindwert (Kühlsmiermittel ohne Wirkstoff). Nach 10 Tagen Lagerung bei 40°C wiesen die wirkstoffhaltigen Shell Dromus BX-Konzentrate und Verdünnungen optisch ebenfalls keinen Unterschied zum Blindwert auf. Bei den gelagerten Proben trat erwartungsgemäß ein Wirkungsabfall ein, der allerdings für Produkte B und C vergleichsweise gering ausfiel. Bei den ungelagerten Mustern war das Präparat C am wirksamsten bzw. in etwa vergleichbar mit der Wirksamkeit der Kombination Kathon 893 und Pyrion-Na (ohne Lösungsmittel). Bei den gelagerten Mustern zeigte eindeutig C vor B und A die beste Wirkung, welches in etwa vergleichbar mit der Wirksamkeit der Kombination Kathon 893 und Pyrion-Na (ohne Lösungsmittel) war.

35 Pyrion-Na verbesserte die Wirksamkeit von Kathon 893 im Boko-Test. Durch die Kombination dieses Wirkstoffgemisches mit einem erfindungsgemäßen Lösungsmittel (insbesondere Phenoxypropanol bzw. Phenoxyethanol) ließ sich die Wirksamkeit im Boko-Test auch unter praxisnahen Bedingungen (z B. Lagerung bei erhöhter Temperatur, was einer Verlängerung der Lagerung bei Raumtemperatur gleich kommt) aufrechterhalten.

40 Die Kombination: Kathon 893, Pyrion-Na und erfindungsgemäßer Lösungsmittel erleichterte nicht nur die Handhabbarkeit und Dosierung des Mittels, es verbesserte zusätzlich die Stabilität und die Wirksamkeit der Biozid-Mischung.

#### 45 Patentansprüche

1. Additivmischung für Kühlsmiermittelprodukte, welche ein Isothiazolon der Formel



in der

5 Y eine (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-Cycloalkylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Hydroxy-, Halogen-, Cyano-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Aryl-, Amino-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Halogenalkoxy-, Cycloalkylamino-, Carbamoxy- oder Isothiazolonylgruppen substituiert sein kann, eine unsubstituierte oder mit Halogen substituierte (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl- oder -Alkinylgruppe, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aral- kylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen oder einer oder mehreren (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe ist, die mit einer oder mehreren Halogenatomen, Nitro-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-acrylamino-, Carb-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy- oder Sulfamylgruppen substituiert sein kann, und

10 R und R<sup>1</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkylgruppe sind oder miteinander unter Ausbildung einer Benzoisothiazolonylgruppe verbunden sind, und

15 einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator sowie gegebenenfalls einen Co- Stabilisator umfaßt,

15 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Lösungsvermittler enthalten ist, der aus Phenoxyethanol, Phenoxy- propanolen, Phenoxybutanolen, Dipropylenglykol, 1-Methoxypropanol-2, Butyldiglykol und Mischungen derselben ausgewählt ist.

20 2. Additivmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler Phenoxyethanol, Phen- oxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2 ist.

3. Additivmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler in einer Menge von 30 bis 91,7 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

25 4. Additivmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler in einer Menge von 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

5. Additivmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler in einer Menge von 50 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Additivmischung, enthalten ist.

30 6. Additivmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator eine schwefelhaltige Verbindung oder ein Salz derselben ist, die oder das mit dem Isothiazolon reversibel ein Addukt bil- den kann.

35 7. Additivmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltige Verbindung oder das Salz derselben ausgewählt ist aus 2-Mercaptopyridin-N-oxid, Metall- oder Ammoniumsalzen von 2-Mercaptopyridin-N- oxid, Metallsalz-Komplexen von 2-Mercaptopyridin-N-oxid, 2,2'-Dithiobis(pyridin-N-oxid), 2-Mercaptobenzothiazol sowie Mischungen derselben.

40 8. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator und/oder Co- Stabilisator ein mildes Oxidationsmittel ist.

45 9. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabili- sator/Co-Stabilisator ausgewählt ist aus Jodpropinylbutylcarbamat, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, Natrium- bromat, Cu(II)-Salzen, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol und Pyriondisulfid.

10. Additivmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

50 a. 2,25 bis 20,25 Gew.-% N-Octylisothiazolon,

b. etwa 1,3 bis 10 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und

c. 30 bis 91,7 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

11. Additivmischung nach Anspruch 10, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

55 a. 6,75 bis 20,25 Gew.-% N-Octylisothiazolon,

b. 4 bis 10 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und

c. 30 bis 75 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropanol-2.

12. Additivmischung nach Anspruch 11, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

- a. 9 bis 13,5 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. 6 bis 8 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. 50 bis 65 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropano1-2.

13. Additivmischung nach Anspruch 12, die bezogen auf die Mischung folgende Komponenten umfaßt:

- a. etwa 11 Gew.-% N-Octylisothiazolon,
- b. etwa 7 Gew.-% Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz und
- c. etwa 58 Gew.-% 2-Phenoxyethanol, 2-Phenoxypropanol oder 1-Methoxypropano1-2.

14. Kühlschmiermittelprodukte, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie neben üblichen Bestandteilen eine Additivmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 enthalten.

15. Kühlschmiermittelprodukte nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Kühlschmiermittelkonzentrate oder gebrauchsfertig vorliegen.

16. Kühlschmiermittelprodukte nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Lösung oder als Emulsion vorliegen.

17. Verwendung einer Additivmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Kühlschmiermittelprodukten.

25 18. Verwendung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Kühlschmiermittelkonzentrat hergestellt wird.

19. Verwendung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein wassergemischtes Kühlschmiermittel hergestellt wird.

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 281 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C10M 173/00, A01N 43/80,  
C10M 141/08  
// (C10M141/08, 133:40,  
135:36, 129:16), C10N30:16

(43) Veröffentlichungstag A2:  
14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(21) Anmeldenummer: 96250190.4

(22) Anmeldetag: 05.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE DK ES FR GB IT NL SE

• Beifuss, Wolfgang, Dr.  
22339 Hamburg (DE)  
• Weber, Klaus, Dr.  
20149 Hamburg (DE)

(30) Priorität: 08.09.1995 DE 19534532

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

(71) Anmelder: SCHÜLKE & MAYR GMBH  
22851 Norderstedt (DE)

(72) Erfinder:  
• Siegert, Wolfgang  
25479 Ellerau (DE)

### (54) Zubereitungen zur Herstellung wirkstoffstabilisierter Kühlsmiermittelprodukte

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Additivmischungen für Kühlsmiermittelprodukte sowie Kühlsmiermittelprodukte, die ein Isothiazolon und einen gegen chemische Zersetzung des Isothiazolons wirksamen Stabilisator enthalten, und deren Stabilität und Handhabbarkeit durch Zusatz bestimmter Lösungsmittel verbessert ist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung solcher Additivmischungen zur Herstellung von Kühlsmiermitteln mit verbesserter Wirksamkeit.

EP 0 773 281 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 25 0190

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
Y,D	EP 0 443 821 A (ROHM & HAAS) * Seite 3, Zeile 17-23 * * Seite 4, Zeile 1-2; Tabellen 1,2 * ---	1-7,9-19	C10M173/00 A01N43/80 C10M141/08 //(C10M141/08, 133:40,135:36, 129:16), C10N30:16		
Y	EP 0 450 916 A (ROHM & HAAS) * Seite 4, Zeile 18-40; Tabelle 1 * * Seite 5, Zeile 18-24 * ---	1-7,9-19			
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 95-220730 XP002057111 & JP 07 133 205 A (SHINTO TORYO KK) , 23.Mai 1995 * Zusammenfassung * ---	1,3-5,9			
X	DE 39 04 099 C (SCHÜLKЕ & MAYR GMBH) * Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 25; Beispiele 3,6,7,12,13 * * Seite 5, Zeile 36-45 * ---	1-5,8,9, 14-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
A	US 5 153 213 A (SCHMIDT HANS-JUERGEN) * Spalte 6, Zeile 37 * * Spalte 2, Zeile 59-68 * ---	1,8,9, 14-19	C10M A01N		
X,P	EP 0 712 577 A (ROHM & HAAS) * Seite 2, Zeile 18-42 * ---	1,9, 14-19			
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8.Februar 1994 & JP 05 286815 A (TAKEDA CHEM IND LTD), 2.November 1993, * Zusammenfassung * ---	1,3-5 -/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
MÜNCHEN	26. Februar 1998	Kazemi, P			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : Älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 96 25 0190

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		BETRIFFT ANSPRUCH	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile		
Y	WO 94 16564 A (ZENECA LTD) * Ansprüche 1-10 ---	1,3-5	
X	EP 0 490 565 A (ROHM & HAAS) * Seite 3, Zeile 32-45; Ansprüche 1-3,8 ---	1,3-5,9, 14-19	
E	EP 0 745 324 A (ROHM & HAAS) * Seite 3, Zeile 22; Beispiele 1,4,6 ---	1-5,9, 14-19	
X	EP 0 392 250 A (RIEDEL DE HAEN AG) * Seite 4, Zeile 20-28; Ansprüche 1,7 * Seite 5, Zeile 55; Beispiel 4 ---	1-5	
X,D	US 3 870 795 A (MILLER GEORGE A ET AL) * Spalte 3, Zeile 3-51; Beispiele 7,8; Tabellen VIII,IX,X -----	1-5,9, 14-19	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 26. Februar 1998	Prüfer Kazemi, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
EPO FORM 1503.03.82 (Fr. 4/93)			

